



(5) Int. Cl.⁶:

19 BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**



DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

[®] Off nl gungsschrift

_® DE 198 26 715 A 1

(2) Aktenzeichen:

198 26 715.0

② Anmeldetag:

16. 6.98

(43) Offenlegungstag:

28. 1.99

C 07 C 69/54 C 07 C 69/587 C 07 C 43/16 C 08 F 20/06 C 08 F 16/12

(66) Innere Priorität:

197 31 159.8

21.07.97

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Paulus, Wolfgang, Dr., 55128 Mainz, DE; Königer, Rainer, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Kahmen, Martin aus dem, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Kratz, Detlef, Dr., 69121 Heidelberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- Strahlungshärtbare Verbindungen auf Basis von 2,4-Diethyloctandiol
- Verbindung aus einem Alkohol a) und einer mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b), dadurch gekennzeichnet, daß Alkohol a) ausgewählt ist aus 2,4-Diethyloctan-1,5-diol oder dessen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische alkoxylierten Derivate und es sich bei mindestens einer der b₁) Komponenten b) um eine organische Verbindung b₁) mit bis zu 30 C-Atomen und mindestens einer ethylenisch ungesättigten, radikalisch copolymerisierbaren Gruppe handelt.

Beschreibung

Radikalisch oder kationisch copolymerisierbare Verbindungen werden bekannterweise als Beschichtungsmittel verwendet. Geeignet sind im Prinzip hoch- oder höhermolekulare Verbindungen, welche nach dem Auftragen leicht, z. B. durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, zu Beschichtungen mit zufriedenstellenden mechanischen Eigenschaften aushärtbar sind. Andererseits darf jedoch die Viskosität dieser Verbindungen nicht zu hoch sein, da eine gute Auftragbarkeit und Verteilung auf der zu beschichtenden Oberfläche gewährleistet sein muß. Aus diesem Grunde werden oft niedermolekulare radikalisch oder kationisch polymerisierbare Verbindungen als sog. Reaktivverdünner im Gemisch mit höhermolekularen Verbindungen verwendet, um sowohl einen guten Verlauf der Beschichtungsmittel als auch gute mechanische Eigenschaften, z. B. Härte und Elastizität, der ausgehärteten Beschichtung zu gewährleisten.

Aufgabe der Erfindung waren daher Verbindungen, welche sich als Reaktivverdünner in polymerisierbaren, insbesondere in strahlungshärtbaren Massen eignen.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen aus einem Alkohol a) und einer mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b), dadurch gekennzeichnet, daß Alkohol a) ausgewählt ist aus 2,4-Diethyloctan-1,5-diol oder dessen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische alkoxylierten Derivate und es sich bei mindestens einer der mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b) um eine organische Verbindung b₁) mit bis zu 30 C-Atomen und mindestens einer ethylenisch ungesättigten, radikalisch copolymerisierbaren Gruppe handelt.

Gegenstand der Erfindung sind auch strahlungshärtbare Massen, welche diese Verbindungen enthalten und die Verwendung dieser Verbindungen als Reaktivverdünner.

Bei der erfindungsgemäßen Verbindung handelt es sich um ein Reaktionsprodukt des Alkohols a) mit der Komponente b), wobei beide oder nur eine der Hydroxylgruppen des Alkohols a) mit b) umgesetzt sein können.

Bevorzugt handelt es sich um ein Reaktionsprodukt, bei dem beide Hydroxylgruppen des Alkohols a) mit der organischen Verbindung b₁) umgesetzt sind.

Geeignet sind auch Verbindungen, bei denen nur eine der Hydroxylgruppen mit der organischen Verbindung b₁) umgesetzt ist.

Geeignet sind auch Verbindungen, bei denen eine der Hydroxylgruppen des Alkohols a) mit der organischen Verbindung b_1) und die andere Hydroxylgruppe mit einer nicht-copolymerisierbaren organischen Verbindung mit vorzugsweise ebenfalls bis zu 30 C-Atomen, insbesondere bis zu 15 C-Atomen, umgesetzt ist. Bei der letzteren kann es sich z. B. um gesättigte aliphatische oder aromatische Carbonsäuren, welche mit der Hydroxylgruppe von a) einen Ester bilden, oder um aliphatisch oder aromatische Epoxidverbindungen, welche mit der Hydroxylgruppe eine β -Hydroxyverbindung bilden, handeln.

Bei dem Alkohol a) handelt es sich um 2,4-Diethyloctan-1,5-diol der Formel

wobei die Hydroxylgruppen mit Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) oder deren Gemische alkoxyliert sein können

Der Alkoxylierungsgrad der Hydroxylgruppen, definiert als Anzahl EO- und PO-Einheiten je Hydroxylgruppe beträgt vorzugsweise 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5 und besonders bevorzugt 0 bis 3.

2,4-Diethyloctan-1,5-diol ist als solches bekannt, z. B. aus JP 05229973.

Die alkoxylierten Derivate sind in bekannter Weise durch Umsetzung von 2,4-Diethyloctan-1,5-diol mit den gewünschten Mengen Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich.

Bei b₁) handelt es sich vorzugsweise um eine Carbonsäure, ein Carbonsäurehalogenid oder ein Carbonsäureanhydrid, welche mit dem Alkohol a) zu einem Ester oder Diester umgesetzt werden.

Es kann sich bei b₁) auch um Acetylen oder Acetylenderivate handeln, welche mit a) zu den entsprechenden Vinylethern umgesetzt werden.

Vorzugsweise ist b₁) eine organische Verbindung mit nicht mehr als 20, besonders bevorzugt mit nicht mehr als 15 C-Atomen.

Die organische Verbindung b₁) kann eine oder mehrere, z. B. zwei oder drei ethylenisch ungesättigte, radikalisch oder kationisch copolymerisierbare Gruppen enthalten, bevorzugt enthält b₁) eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch oder kationisch copolymerisierbare Gruppe.

Bevorzugt handelt es sich bei b₁) um Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Acetylen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung aus a) und b) handelt es sich je nach chemischer Natur von b), bzw. b₁), z. B. um eine übliche Veresterung oder Vinylierung Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind:

2,4-Diethyloctan-1,5-diol-divinylether 2,4-Diethyloctan-1,5-dioldiacrylat, 2,4-Diethyloctan-1,5-diol-dimethacrylat und die entsprechenden Acrylsäure bzw. Methacrylsäureester des alkoxylierten Alkohols a), wobei der Alkoxylierungsgrad der OH-Gruppen jeweils 0 bis 3 betragen kann und vorzugsweise 1 bis 3 Alkoxygruppen insgesamt in der Verbindung enthalten sind

Die erfindungsgemäße Verbindung eignet sich als Reaktivverdünner in strahlungshärtbaren Massen, bei denen die Härtung (Polymerisation) der radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Verbindungen photochemisch erfolgen kann

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Verbindung in diesen Massen kann 0,5 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der polymerisierbaren Verbindungen betragen.

Vorzugsweise liegt der Anteil der erfindungsgemäßen Verbindung nicht unter 1 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht unter 5 Gew.-% und nicht über 70 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht über 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der radikalisch polymerisierbaren Verbindungen in diesen Massen.

Als weitere polymerisierbare Verbindungen in voranstehenden Massen kommen z. B. auch Verbindungen mit einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe in Betracht.

Genannt seien z. B. C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylalkohole, ethylenisch ungesättigten Nitrile, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

10

15

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat, woraus durch Hydrolyse auch der Vinylalkohol erhalten wird.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen z. B. Vinyltoluol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Geeignete Vinylether sind z. B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexyl- und -octylether.

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und eine oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

Bevorzugte weitere polymerisierbare Verbindungen sind solche mit mehreren polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, insbesondere (Meth)acrylatverbindungen.

Geeignete (Meth)acrylat-Verbindungen enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n dieser (Meth)acrylatverbindungen B) liegt bevorzugt unter 15 000, besonders bevorzugt unter 5000, ganz besonders bevorzugt unter 3000 g/mol und über 180 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographic mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von mehrfunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z. B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z. B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d. h. 1 mol Hydroxylgruppe kann vorzugsweise mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

Als Polyesterole kommen z. B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z. B. in EP 279 303 beschrieben, aus Acrylsäure, Polycarbonsäure, Polyol hergestellt werden.

Weiterhin kann es sich z. B. um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln.

Epoxid(meth)acrylate sind z. B. solche wie sie durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Poly- bzw. Monooder Diglycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)acrylsäure erhältlich sind.

Die Umsetzung ist dem Fachmann bekannt und z. B. in R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984, beschrieben.

Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw. Diisocyanaten (s. ebenfalls R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984).

Es können natürlich auch Mischungen verschiedener Verbindungen, insbesondere auch Mischungen der obigen (Meth)acrylatverbindungen, eingesetzt werden.

Als polymerisierbare Verbindungen kommen z. B. auch ungesättigte Polyesterharze in Betracht, welche im wesentlichen aus Polyolen, insbesondere Diolen, und Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, bestehen, wobei eine der Veresterungskomponenten eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält. Z.B. handelt es sich dabei um Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Reaktivverdünner für strahlungshärtbare Massen, auf Basis von Epoxidacrylaten, z. B. Bisphenol-A-diglycidether-diacrylat

Im Falle der Strahlungshärtung wird durch UV-Licht den strahlungshärtbaren Massen vorzugsweise ein Photoinitiator 65 zugesetzt.

Die Gesamtmenge des Photoinitiators beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Verbindungen in diesen Massen.

3

Als Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation in Betracht kommen z. B. Benzophenon und Derivate davon, wie z. B. Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone, Michlers Keton sowie Benzoin und Benzoinether wie Ethylbenzoinether. Benzilketale wie Benzildimethylketal, Acetonphenonderivate wie z. B. Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on und Hydroxycyclohexylphenylketon. Anthrachinon und seine Derivate wie Methylanthrachinon und insbesondere Acylphosphinoxide wie z. B. Lucirin TPO (2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid) und Bisacylphosphinoxide.

Photoinitiatoren für die kationische Photopolymerisation liefern bei Bestrahlung mit UV-Licht Säuren, genannt seinen z. B. Aryldiazonium-, Aryliodonium- oder Arylsulfoniumsalze, Disulfone, Diazodisulfone, Imido-triflate, Benzointosylate folgender Strukturen:

10

15

Beispielhaft seien weiterhin p-Methoxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat, Benzoldiazoniumtetrafluoroborat, Toluoldiazoniumtetrafluoroarsenat, Diphenyliodoniumhexafluoroarsenat, Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Benzolsulfoniumhexafluorophosphat, Toluolsulfoniumhexafluorophosphat oder Degacure KI85 (Bis[4-diphenylsulfonio-phenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat), Isochinoliniumsalze, Phenylpyridiniumsalze oder Picoliniumsalze, wie z. B. M-Ethoxy-isochinoliniumhexafluorophosphat, N-Ethoxy-4-phenylpyridiniumhexafluorophosphat oder N-Ethoxy-2-picoliniumhexafluorophosphat genannt. Auch Ferroceniumsalze (z. B. Irgacure 261 von Ciba) oder Titanocene sind geeignet.

Die strahlungshärtbaren Massen werden zur Herstellung von Beschichtungen auf die zu beschichtenden Substrate, z. B. aus Holz, Papier, Kunststoff oder Metall aufgebracht, wobei sie für den jeweiligen Verwendungszweck übliche Zusatzstoffe enthalten können, z. B. Verlaufsmittel, Verstärker, Pigmente oder Füllstoffe.

Als mögliche Verwendungen genannt seien z. B. Schutzüberzüge, Lacke oder Klebstoffe.

Die Strahlungshärtung erfolgt mit energiereichen Licht, z. B. UV-Licht, oder mit Elektronenstrahlen. Geeignet sind dazu z. B. UV-Strahler mit einem Wellenlängenbereich von 240 bis 400 nm und einer Leistung von 50 bis 240 W/cm. Im Falle von Elektronenstrahlen werden keine Photoinitiatoren benötigt.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Verbindung in den strahlungshärtbaren Massen bewirkt eine gute Auftragbarkeit und einen guten Verlauf auf den zu beschichtenden Substraten.

Die erhaltenen Beschichtungen zeigen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine gute Elastizität und Flexibilität.

Beispiele

45 Herstellungsbeispiele

A) 2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat

Ansatz:

326,0 g 2,4 Diethyloctandiol

50 237,6 g Acrylsäure (10% Überschuß)

193,0 g Cyclohexan

 $0.6 \text{ g H}_3\text{PO}_2$

0,6 g Triphenylphosphit

1,8 g MEHQ (Hydrochinonmonomethylether)

0,2 g CuCl₂

55

60

65

5,0 g H₂SO₄.

Es wurden alle Einsatzstoffe zusammengegeben und auf Siedetemp, gebracht. Die Auskreiszeit des Wassers betrug ca. 5 Std. (Menge $H_2O = 71$ ml).

Das Produkt wurde mit 6 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung und 20 gew.-%iger Natronlauge gewaschen. Nach Abdampfen des Cyclohexans betrug die Ausbeute 82,7%. Die Viskosität des Produkts betrug 15 m Pa·s.

B) 2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat ethoxyliert mit 3 EO

Ansatz:

252,2 g 2,4 Diethyloctandiol mit 3 Einheiten EO ethoxyliert

114,0 g Acrylsäure (10% Überschuß)

193,0 g Cyclohexan

 0.4 g H_3PO_2

0,4 g Triphenylphosphit

0,7 g MEHQ

0,2 g CuCl₂

7,2 g p-Toluolsulfonsäure auch mit H₂SO₄ katalysierbar.

Es wurden alle Einsatzstoffe zusammengegeben und auf Siedetemp, gebracht, Innerhalb von 13 Std. wurden 22 ml Wasser (theor. 25,9 ml) ausgekreist.

Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter A).

Viskosität: 55 m Pa · s.

C) 2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat ethoxyliert mit 7 EO

Ansatz:

250,0 g 2,4 Diethyloctandiol mit 7 Einheiten EO ethoxyliert

74,8 g Acrylsäure (10% Überschuß)

193,0 g Cyclohexan

 0.3 g H_3PO_2

0,3 g Triphenylphosphit

0,7 g MEHQ

0,2 g CuCl₂

15

10

6,4 g p-Toluolsulfonsäure auch mit H₂SO₄ katalysierbar.

Es wurden alle Einsatzstoffe zusammengegeben und auf Siedetemp. gebracht. Innerhalb 13 Std. 13 ml Wasser (theor. 17,2 ml) ausgekreist.

Aufarbeitung erfolgte wie unter A).

Viskosität: 55 m Pa · s.

20

Anwendungstechnische Prüfung

2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat (DEODDA) wurde mit unterschiedlichen Mengen eines Epoxidacrylats gemischt und mit 4 Gew.-Teilen Irgacure 500 als Photoinitiator, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Gemischs versetzt. Zum Vergleich wurde das gleiche Epoxidacrylat mit anderen Reaktivverdünnern gemischt und zwar mit Tripropylenglycoldiacrylat (TPGDA) und mit Hexandioldiacrylat (HDDA).

Die Mischung wurde in einer Schichtdicke von 100 µm auf Bonderblech aufgetragen und mit einer Gesamtenergie von 400 mJ/cm² UV-Licht bestrahlt.

Nach der Bestrahlung wurde die Erichsentiefung nach DIN 53 156 bestimmt, sie ist ein Maß für die Flexibilität, Elastizität. Die Angabe erfolgt in Millimeter (mm), wobei hohe Werte hohe Flexibilität bedeuten.

Ergebnisse sind in der Tabelle aufgelistet.

	GewTeile	Erichsentiefung
EPA/DEODDA	50/50 60/40	4,5 4,4
EPA/HDDA	50/50 60/40	3,7 3,2
EPA/HDDA	50/50 60/40	2,0 3,1

EPA: Bisphenol-A-diglycidether-diacrylat

45

60

65

35

40

Patentansprüche

- 1. Verbindung aus einem Alkohol a) und einer mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b), **dadurch gekennzeichnet**, daß Alkohol a) ausgewählt ist aus 2,4-Diethyloctan-1,5-diol oder dessen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische alkoxylierten Derivate und es sich bei mindestens einer der mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b) um eine organische Verbindung b₁) mit bis zu 30 C-Atomen und mindestens einer ethylenisch ungesättigten, radikalisch oder kationisch copolymerisierbaren Gruppe handelt.
- 2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkoxylierungsgrad der OH-Gruppen des 2,4-Diethyloctan-1,5-diols jeweils 0 bis 10 beträgt.
- 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der organischen Verbindung b₁) um Acrylsäure oder Methacrylsäure handelt.
- 4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung um einen Monoester, Diester, Monovinylether oder Divinylether handelt.
- Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Reaktivverdünner in strahlungshärtbaren Massen.
- 6. Strahlungshärtbare Massen, enthaltend eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 7. Verfahren zur Strahlungshärtung von radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Massen, dadurch gekennzeichnet, daß die Massen eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 enthalten.

- Leerseite -

1





® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

[®] Offenl gungsschrift[®] DE 198 26 715 A 1

(1) Aktenzeichen:(2) Anmeldetag:

198 26 715.0

(43) Offenlegungstag:

16. 6. 9828. 1. 99

⑤ Int. Cl.⁶:

C 07 C 69/54

C 07 C 69/587 C 07 C 43/16 C 08 F 20/06 C 08 F 16/12

66 Innere Priorität:

197 31 159.8

21.07.97

(7) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Paulus, Wolfgang, Dr., 55128 Mainz, DE; Königer, Rainer, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Kahmen, Martin aus dem, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Kratz, Detlef, Dr., 69121 Heidelberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (Strahlungshärtbare Verbindungen auf Basis von 2,4-Diethyloctandiol
- Verbindung aus einem Alkohol a) und einer mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b), dadurch gekennzeichnet, daß Alkohol a) ausgewählt ist aus 2,4-Diethyloctan-1,5-diol oder dessen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische alkoxylierten Derivate und es sich bei mindestens einer der b₁) Komponenten b) um eine organische Verbindung b₁) mit bis zu 30 C-Atomen und mindestens einer ethylenisch ungesättigten, radikalisch copolymerisierbaren Gruppe handelt.



Beschreibung

Radikalisch oder kationisch copolymerisierbare Verbindungen werden bekannterweise als Beschichtungsmittel verwendet. Geeignet sind im Prinzip hoch- oder höhermolekulare Verbindungen, welche nach dem Auftragen leicht, z. B. durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, zu Beschichtungen mit zufriedenstellenden mechanischen Eigenschaften aushärtbar sind. Andererseits darf jedoch die Viskosität dieser Verbindungen nicht zu hoch sein, da eine gute Auftragbarkeit und Verteilung auf der zu beschichtenden Oberfläche gewährleistet sein muß. Aus diesem Grunde werden oft niedermolekulare radikalisch oder kationisch polymerisierbare Verbindungen als sog. Reaktivverdünner im Gemisch mit höhermolekularen Verbindungen verwendet, um sowohl einen guten Verlauf der Beschichtungsmittel als auch gute mechanische Eigenschaften, z. B. Härte und Elastizität, der ausgehärteten Beschichtung zu gewährleisten.

Aufgabe der Erfindung waren daher Verbindungen, welche sich als Reaktivverdünner in polymerisierbaren, insbesondere in strahlungshärtbaren Massen eignen.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen aus einem Alkohol a) und einer mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b), dadurch gekennzeichnet, daß Alkohol a) ausgewählt ist aus 2,4-Diethyloctan-1,5-diol oder dessen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische alkoxylierten Derivate und es sich bei mindestens einer der mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b) um eine organische Verbindung b₁) mit bis zu 30 C-Atomen und mindestens einer ethylenisch ungesättigten, radikalisch copolymerisierbaren Gruppe handelt.

Gegenstand der Erfindung sind auch strahlungshärtbare Massen, welche diese Verbindungen enthalten und die Verwendung dieser Verbindungen als Reaktivverdünner.

Bei der erfindungsgemäßen Verbindung handelt es sich um ein Reaktionsprodukt des Alkohols a) mit der Komponente b), wobei beide oder nur eine der Hydroxylgruppen des Alkohols a) mit b) umgesetzt sein können.

Bevorzugt handelt es sich um ein Reaktionsprodukt, bei dem beide Hydroxylgruppen des Alkohols a) mit der organischen Verbindung b₁) umgesetzt sind.

Geeignet sind auch Verbindungen, bei denen nur eine der Hydroxylgruppen mit der organischen Verbindung b₁) umgesetzt ist.

Geeignet sind auch Verbindungen, bei denen eine der Hydroxylgruppen des Alkohols a) mit der organischen Verbindung b_1) und die andere Hydroxylgruppe mit einer nicht-copolymerisierbaren organischen Verbindung mit vorzugsweise ebenfalls bis zu 30 C-Atomen, insbesondere bis zu 15 C-Atomen, umgesetzt ist. Bei der letzteren kann es sich z. B. um gesättigte aliphatische oder aromatische Carbonsäuren, welche mit der Hydroxylgruppe von a) einen Ester bilden, oder um aliphatisch oder aromatische Epoxidverbindungen, welche mit der Hydroxylgruppe eine β -Hydroxyverbindung bilden, handeln.

Bei dem Alkohol a) handelt es sich um 2,4-Diethyloctan-1,5-diol der Formel

wobei die Hydroxylgruppen mit Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) oder deren Gemische alkoxyliert sein können

Der Alkoxylierungsgrad der Hydroxylgruppen, definiert als Anzahl EO- und PO-Einheiten je Hydroxylgruppe beträgt vorzugsweise 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5 und besonders bevorzugt 0 bis 3.

2,4-Diethyloctan-1,5-diol ist als solches bekannt, z. B. aus JP 05229973.

Die alkoxylierten Derivate sind in bekannter Weise durch Umsetzung von 2,4-Diethyloctan-1,5-diol mit den gewünschten Mengen Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich.

Bei b₁) handelt es sich vorzugsweise um eine Carbonsäure, ein Carbonsäurehalogenid oder ein Carbonsäureanhydrid, welche mit dem Alkohol a) zu einem Ester oder Diester umgesetzt werden.

Es kann sich bei b_1) auch um Acetylen oder Acetylenderivate handeln, welche mit a) zu den entsprechenden Vinylethern umgesetzt werden.

Vorzugsweise ist b₁) eine organische Verbindung mit nicht mehr als 20, besonders bevorzugt mit nicht mehr als 15 C-Atomen.

Die organische Verbindung b₁) kann eine oder mehrere, z. B. zwei oder drei ethylenisch ungesättigte, radikalisch oder kationisch copolymerisierbare Gruppen enthalten, bevorzugt enthält b₁) eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch oder kationisch copolymerisierbare Gruppe.

Bevorzugt handelt es sich bei b₁) um Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Acetylen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung aus a) und b) handelt es sich je nach chemischer Natur von b), bzw. b₁), z. B. um eine übliche Veresterung oder Vinylierung Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind:

2,4-Diethyloctan-1,5-diol-divinylether 2,4-Diethyloctan-1,5-dioldiacrylat, 2,4-Diethyloctan-1,5-diol-dimethacrylat und die entsprechenden Acrylsäure bzw. Methacrylsäureester des alkoxylierten Alkohols a), wobei der Alkoxylierungsgrad der OH-Gruppen jeweils 0 bis 3 betragen kann und vorzugsweise 1 bis 3 Alkoxygruppen insgesamt in der Verbindung enthalten sind.

Die erfindungsgemäße Verbindung eignet sich als Reaktivverdünner in strahlungshärtbaren Massen, bei denen die Härtung (Polymerisation) der radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Verbindungen photochemisch erfolgen kann.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Verbindung in diesen Massen kann 0,5 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der polymerisierbaren Verbindungen betragen.

Vorzugsweise liegt der Anteil der erfindungsgemäßen Verbindung nicht unter 1 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht unter 5 Gew.-% und nicht über 70 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht über 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der radikalisch polymerisierbaren Verbindungen in diesen Massen.

Als weitere polymerisierbare Verbindungen in voranstehenden Massen kommen z. B. auch Verbindungen mit einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe in Betracht.

Genannt seien z. B. C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylalkohole, ethylenisch ungesättigten Nitrile, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

10

15

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat, woraus durch Hydrolyse auch der Vinylalkohol erhalten wird.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen z. B. Vinyltoluol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Geeignete Vinylether sind z. B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexyl- und -octylether.

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und eine oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

Bevorzugte weitere polymerisierbare Verbindungen sind solche mit mehreren polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, insbesondere (Meth)aerylatverbindungen.

Geeignete (Meth)acrylat-Verbindungen enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n dieser (Meth)acrylatverbindungen B) liegt bevorzugt unter 15 000, besonders bevorzugt unter 5000, ganz besonders bevorzugt unter 3000 g/mol und über 180 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von mehrfunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z. B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z. B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d. h. 1 mol Hydroxylgruppe kann vorzugsweise mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

Als Polyesterole kommen z. B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z. B. in EP 279 303 beschrieben, aus Acrylsäure, Polycarbonsäure, Polyol hergestellt werden.

Weiterhin kann es sich z. B. um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln.

Epoxid(meth)acrylate sind z. B. solche wie sie durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Poly- bzw. Monooder Diglycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)acrylsäure erhältlich sind.

Die Umsetzung ist dem Fachmann bekannt und z. B. in R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984, beschrieben.

Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw. Diisocyanaten (s. ebenfalls R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984).

Es können natürlich auch Mischungen verschiedener Verbindungen, insbesondere auch Mischungen der obigen (Meth)acrylatverbindungen, eingesetzt werden.

Als polymerisierbare Verbindungen kommen z. B. auch ungesättigte Polyesterharze in Betracht, welche im wesentlichen aus Polyolen, insbesondere Diolen, und Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, bestehen, wobei eine der Veresterungskomponenten eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält. Z.B. handelt es sich dabei um Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Reaktivverdünner für strahlungshärtbare Massen, auf Basis von Epoxidacrylaten, z. B. Bisphenol-A-diglycidether-diacrylat

Im Falle der Strahlungshärtung wird durch UV-Licht den strahlungshärtbaren Massen vorzugsweise ein Photoinitiator zugesetzt.

Die Gesamtmenge des Photoinitiators beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Verbindungen in diesen Massen.

Als Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation in Betracht kommen z. B. Benzophenon und Derivate davon, wie z. B. Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone, Michlers Keton sowie Benzoin und Benzoinether wie Ethylbenzoinether. Benzilketale wie Benzildimethylketal, Acetonphenonderivate wie z. B. Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on und Hydroxycyclohexylphenylketon. Anthrachinon und seine Derivate wie Methylanthrachinon und insbesondere Acylphosphinoxide wie z. B. Lucirin TPO (2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid) und Bisacylphosphinoxide.

Photoinitiatoren für die kationische Photopolymerisation liefern bei Bestrahlung mit UV-Licht Säuren, genannt seinen z. B. Aryldiazonium-, Aryliodonium- oder Arylsulfoniumsalze, Disulfone, Diazodisulfone, Imido-triflate, Benzointosylate folgender Strukturen:

10

15

Beispielhaft seien weiterhin p-Methoxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat, Benzoldiazoniumtetrafluoroborat, Toluoldiazoniumtetrafluoroarsenat, Diphenyliodoniumhexafluoroarsenat, Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Benzolsulfoniumhexafluorophosphat, Toluolsulfoniumhexafluorophosphat oder Degacure KI85 (Bis[4-diphenylsulfonio-phenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat), Isochinoliniumsalze, Phenylpyridiniumsalze oder Picoliniumsalze, wie z. B. M-Ethoxy-isochinoliniumhexafluorophosphat, N-Ethoxy-4-phenylpyridiniumhexafluorophosphat oder N-Ethoxy-2-picoliniumhexafluorophosphat genannt. Auch Ferroceniumsalze (z. B. Irgacure 261 von Ciba) oder Titanocene sind geeignet.

Die strahlungshärtbaren Massen werden zur Herstellung von Beschichtungen auf die zu beschichtenden Substrate, z. B. aus Holz, Papier, Kunststoff oder Metall aufgebracht, wobei sie für den jeweiligen Verwendungszweck übliche Zusatzstoffe enthalten können, z. B. Verlaufsmittel, Verstärker, Pigmente oder Füllstoffe.

Als mögliche Verwendungen genannt seien z. B. Schutzüberzüge, Lacke oder Klebstoffe.

Die Strahlungshärtung erfolgt mit energiereichen Licht, z. B. UV-Licht, oder mit Elektronenstrahlen. Geeignet sind dazu z. B. UV-Strahler mit einem Wellenlängenbereich von 240 bis 400 nm und einer Leistung von 50 bis 240 W/cm. Im Falle von Elektronenstrahlen werden keine Photoinitiatoren benötigt.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Verbindung in den strahlungshärtbaren Massen bewirkt eine gute Auftragbarkeit und einen guten Verlauf auf den zu beschichtenden Substraten.

Die erhaltenen Beschichtungen zeigen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine gute Elastizität und Flexibilität.

Beispiele

45 Herstellungsbeispiele

A) 2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat

Ansatz:

326,0 g 2,4 Diethyloctandiol

50 237,6 g Acrylsäure (10% Überschuß)

193,0 g Cyclohexan

 $0.6 \text{ g H}_3\text{PO}_2$

0,6 g Triphenylphosphit

1,8 g MEHQ (Hydrochinonmonomethylether)

0,2 g CuCl₂

55

60

65

5,0 g H₂SO₄.

Es wurden alle Einsatzstoffe zusammengegeben und auf Siedetemp, gebracht. Die Auskreiszeit des Wassers betrug ca. 5 Std. (Menge $H_2O = 71$ ml).

Das Produkt wurde mit 6 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung und 20 gew.-%iger Natronlauge gewaschen. Nach Abdampfen des Cyclohexans betrug die Ausbeute 82,7%. Die Viskosität des Produkts betrug 15 m Pa·s.

B) 2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat ethoxyliert mit 3 EO

Ansatz:

252,2 g 2,4 Diethyloctandiol mit 3 Einheiten EO ethoxyliert

114,0 g Acrylsäure (10% Überschuß)

193,0 g Cyclohexan

0,4 g H₃PO₂

0,4 g Triphenylphosphit

0,7 g MEHQ

0,2 g CuCl₂ 7,2 g p-Toluolsulfonsäure auch mit H₂SO₄ katalysierbar. Es wurden alle Einsatzstoffe zusammengegeben und auf Siedetemp, gebracht. Innerhalb von 13 Std. wurden 22 ml Wasser (theor. 25.9 ml) ausgekreist. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter A). Viskosität: 55 m Pa · s. C) 2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat ethoxyliert mit 7 EO Ansatz: 250,0 g 2,4 Diethyloctandiol mit 7 Einheiten EO ethoxyliert 74,8 g Acrylsäure (10% Überschuß) 193,0 g Cyclohexan 0.3 g H_3PO_2 0,3 g Triphenylphosphit 0,7 g MEHQ 0,2 g CuCl₂ 6,4 g p-Toluolsulfonsäure auch mit H₂SO₄ katalysierbar. Es wurden alle Einsatzstoffe zusammengegeben und auf Siedetemp, gebracht, Innerhalb 13 Std. 13 ml Wasser (theor. 17,2 ml) ausgekreist.

10

15

20

45

60

65

Anwendungstechnische Prüfung

2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat (DEODDA) wurde mit unterschiedlichen Mengen eines Epoxidacrylats gemischt und mit 4 Gew.-Teilen Irgacure 500 als Photoinitiator, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Gemischs versetzt. Zum Vergleich wurde das gleiche Epoxidacrylat mit anderen Reaktivverdünnern gemischt und zwar mit Tripropylenglycoldiacrylat (TPGDA) und mit Hexandioldiacrylat (HDDA).

Die Mischung wurde in einer Schichtdicke von 100 μm auf Bonderblech aufgetragen und mit einer Gesamtenergie von 400 mJ/cm² UV-Licht bestrahlt.

Nach der Bestrahlung wurde die Erichsentiefung nach DIN 53 156 bestimmt, sie ist ein Maß für die Flexibilität, Elastizität. Die Angabe erfolgt in Millimeter (mm), wobei hohe Werte hohe Flexibilität bedeuten.

Ergebnisse sind in der Tabelle aufgelistet.

Aufarbeitung erfolgte wie unter A).

Viskosität: 55 m Pa · s.

	GewTeile	Erichsentiefung	35
EPA/DEODDA	50/50 60/40	4,5 4,4	40
EPA/HDDA	50/50 60/40	3,7 3,2	
EPA/HDDA	50/50 60/40	2,0 3,1	

EPA: Bisphenol-A-diglycidether-diacrylat

Patentansprüche

- 1. Verbindung aus einem Alkohol a) und einer mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b), **dadurch gekennzeichnet**, daß Alkohol a) ausgewählt ist aus 2,4-Diethyloctan-1,5-diol oder dessen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische alkoxylierten Derivate und es sich bei mindestens einer der mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b) um eine organische Verbindung b_1) mit bis zu 30 C-Atomen und mindestens einer ethylenisch ungesättigten, radikalisch oder kationisch copolymerisierbaren Gruppe handelt.
- 2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkoxylierungsgrad der OH-Gruppen des 2,4-Diethyloctan-1,5-diols jeweils 0 bis 10 beträgt.
- 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der organischen Verbindung b₁) um Acrylsäure oder Methacrylsäure handelt.
- 4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung um einen Monoester, Diester, Monovinylether oder Divinylether handelt.
- 5. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Reaktivverdünner in strahlungshärtbaren Massen.
- 6. Strahlungshärtbare Massen, enthaltend eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 7. Verfahren zur Strahlungshärtung von radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Massen, dadurch gekennzeichnet, daß die Massen eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 enthalten.

5

- Leerseite -